

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342221

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

C08F220/18  
C08F212/14  
C08F220/04  
C08F220/28  
C08F220/38  
C08F222/02  
C08F222/06  
C08F228/02  
C08F230/00

(21)Application number : 2000-166070

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.2000

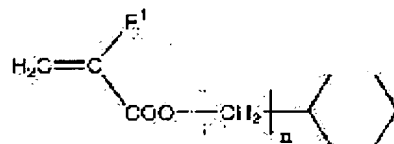
(72)Inventor : YOSHIDA MASAYA  
YOKOTA YOSHIYUKI  
TAKAHASHI KUNIO  
NAGANO HIDEAKI

## (54) CYCLOHEXYL GROUP-CONTAINING (METH)ACRYLIC ACID ESTER- BASED COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new (meth)acrylic acid ester-based copolymer having good physical properties such as weather resistance, heat resistance, waterproofness, acid resistance, alkali resistance, hot water resistance, impact resistance, processing properties, flexibility, hardness, elongating property, transparency, etc.

SOLUTION: This (meth)acrylic acid ester-based copolymer is by polymerizing monomer components containing (a) a polymerizable unsaturated monomer expressed by the following general formula (1) wherein, (n) is 1-4 integer, (b) a polymerizable unsaturated monomer having an alcoholic hydroxyl group and (c) a polymerizable unsaturated monomer having an acidic functional group indispensably.


$$\text{R}^1 = \text{H} \text{ or } \text{CH}_3$$

LEGAL STATUS

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-342221

(P2001-342221A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 F 220/18

C 0 8 F 220/18

4 J 1 0 0

212/14

212/14

220/04

220/04

220/28

220/28

220/38

220/38

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-166070 (P2000-166070)

(22) 出願日

平成12年6月2日 (2000. 6. 2)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 ▲吉▼田 雅也

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 横田 善行

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

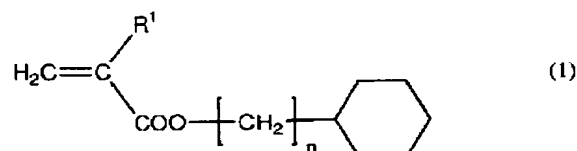
(54) 【発明の名称】 シクロヘキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル系共重合体

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、耐熱性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐温水性、耐衝撃性、加工性、可とう性、硬度、伸長性、透明性、等の物性の良好な、新規な (メタ) アクリル酸エステル系重合体を提供する。

【解決手段】 本発明の (メタ) アクリル酸エステル系共重合体は、下記一般式 (1) :

【化1】



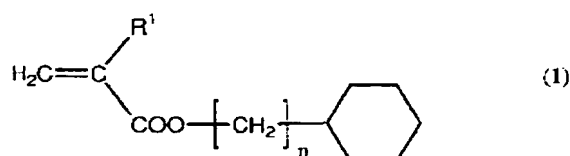
R<sup>1</sup> = H or CH<sub>3</sub>

(nは1から4までの整数を表す) で表される重合性不飽和単量体 (a)、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体 (b)、および、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体 (c) を必須に含むモノマー成分を重合してなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)：

【化1】

 $\text{R}^1 = \text{H or CH}_3$ 

(式中、 $n$ は1から4までの整数を表す)で表される重合性不飽和単量体(a)、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)、および、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)を必須に含むモノマー成分を重合してなる、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体

【請求項2】前記モノマー成分中、前記一般式(1)で表される重合性不飽和単量体(a)が5.0～95.0重量%、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)が2.0～50.0重量%、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)が0.1～30.0重量%の割合で含まれる、請求項1に記載の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体。

【請求項3】数平均分子量が1000～5000000である、請求項1または2に記載の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体。

【請求項4】ガラス転移温度が $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ である、請求項1から3までのいずれかに記載の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体に関する。さらに詳しくは、耐候性、耐熱性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐温水性、耐衝撃性、硬度、伸長性、透明性、等の物性が良好で、特に、加工性、可とう性に優れた、新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(以下、これらをまとめて(メタ)アクリル酸エステルと称することがある)の重合体(他のモノマーとの共重合体を含む)は、塗料、接着剤、繊維加工剤などの各種用途に好適に用いられている。これら(メタ)アクリル酸エステル系重合体の中でも、耐候性の優れたものとして、シクロヘキシル基がエステル基として導入された(メタ)アクリル酸シクロヘキシルの重合体が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の重合体は、耐候性は優れているが、一方では、硬脆

い性質を有しており、耐衝撃性、可とう性、伸長性、加工性に乏しいものであった。また、上記従来の重合体は、2級アルコールであるシクロヘキサノールのエステルであり、耐候性に大きな効果を有するシクロヘキシル基が、熱分解して脱離し易い問題があった。従って、本発明の課題は、耐候性をさらに向上させ、耐熱性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐温水性、耐衝撃性、加工性、可とう性、硬度、伸長性、透明性、等の物性の良好な、新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を提供することにある。

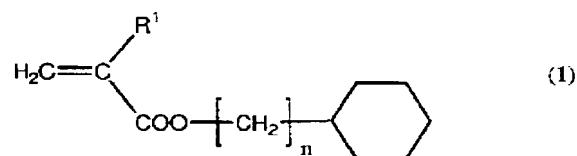
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するべく、鋭意検討を行った。その結果、シクロヘキシル基を有する1級アルコールをエステル部に導入した、すなわち、特定のシクロヘキシルアルキル基をエステル基として導入した(メタ)アクリル酸エステルと、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体、さらに、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体を必須に含むモノマー成分を共重合してなる、新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が、上記課題を解決でき、特に、加工性、可とう性に優れることを見出した。本発明はこのようにして完成された。

【0005】すなわち、本発明に係る(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、下記一般式(1)：

【0006】

【化2】

 $\text{R}^1 = \text{H or CH}_3$ 

【0007】(式中、 $n$ は1から4までの整数を表す)で表される重合性不飽和単量体(a)、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)、および、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)を必須に含むモノマー成分を重合してなる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係る新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、前記一般式(1)で表される重合性不飽和単量体(a)、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)、および、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)を必須に含むモノマー成分を重合してなる共重合体である。前記モノマー成分中の特定単量体(a)～(c)の含有割合は、特に限定されないが、本発明の効果を十分に発現するためには、好ましくは、重合性不飽和単量体(a)が5.0～95.0重量%、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)が2.0～50.0重量%、酸性官能

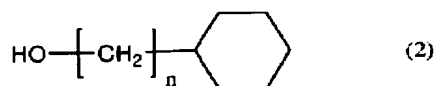
基を有する重合性不飽和単量体(c)が0.1~30.0重量%の割合である。前記モノマー成分中には(a)~(c)以外のその他の単量体(以下、その他単量体(d)と呼ぶことがある)を必要により含んでいてもよい。この場合のその他単量体(d)の含有割合は0~92.9重量%である。

【0009】上記(a)~(c)の含有割合は、重合性不飽和単量体(a)は10.0~90.0重量%がより好ましく、15.0~80.0重量%が特に好ましい。アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)は5.0~30.0重量%がより好ましく、8.0~25.0重量%が特に好ましい。酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)は0.2~20.0重量%がより好ましく、0.3~15.0重量%が特に好ましい。前記一般式(1)で表される重合性不飽和単量体(a)は、具体的には、シクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルブチル(メタ)アクリレートであり、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0010】前記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルの製造方法としては、特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸と、下記一般式(2)で表される第1級アルコールとを反応させる方法が挙げられる。

【0011】

【化3】



【0012】(式中、nは1から4までの整数を表す)本発明にいう前記一般式(1)で表される重合性不飽和単量体(a)は耐候性に大きな効果を有するシクロヘキシル基がアルキレン基を介してエステル結合しているので、耐候性に加えて可とう性、耐熱性などを向上させることができる。本発明にいうアルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルエチルアクリレート、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシメタクリレート(商品名プラクセルFシリーズ、ダイセル化学工業(株)製)、カプロラクトン変性ヒドロキシメタクリレート(商品名プラクセルFMシリーズ、ダイセル化学工業(株)製)、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート類を挙げることができ、これらの1種または2

種以上を使用することができる。

【0013】本発明にいうアルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)は、本発明に係る共重合体にアルコール性水酸基と反応する架橋剤を配合して架橋させる場合の反応点となり、当該架橋によって発現できる物性、例えば、耐候性、耐水性、耐衝撃性、加工性などをさらに向上させることができる。上記アルコール性水酸基と反応する架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリイソシアネート化合物、アミノプラスチック樹脂が好ましく用いることができる。本発明にいう酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、カルボキシル基末端カプロラクトン変性アクリレート(商品名プラクセルF Aシリーズ、ダイセル化学工業(株)製)、カルボキシル基末端カプロラクトン変性メタクリレート(商品名プラクセルFMAシリーズ、ダイセル化学工業(株)製)、などのカルボキシル基含有不飽和単量体；アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウムなどのカルボキシル基含有不飽和単量体の金属塩やアミン塩；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有不飽和単量体；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-クロロプロピルアシッドホスフェート、2-メタクロイルキシエチルフェニルリン酸などの酸性リン酸エステル系不飽和単量体、等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0014】本発明にいう酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)を用いることにより、金属等の極性基材への密着性や顔料分散性を向上させることができ、また、水等の極性溶媒への溶解性や分散性を向上させることができる。また、アルコール性水酸基と反応する架橋剤を用いる場合の反応触媒としても有用である。本発明にいうその他単量体(d)としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレ-

ト、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、 $n$ -ーステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-（アセトアセトキシ）エチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物類；酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、等のビニルエステル類；ビニルトリクロシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチルメタクリレート等の珪素含有重合性不飽和単量体類；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、 $\beta$ -（パーフロロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、パーフロロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のハロゲン含有重合性不飽和単量体類；（メタ）アクリルアミド、 $N$ -メチロール（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、 $N$ -フェニルマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等の窒素原子含有重合性不飽和単量体類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール#200ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール#400ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール#600ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール#1000ジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート等の多官能性重合性不飽和単量体類；グリシジル（メタ）アクリレート、 $\alpha$ -メチルグリシジルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（商品名CYCLOMER A200、ダイセル化学工業（株）製）、 $\alpha$ -メチルグリシジルメタクリレート（商品名M-GMA、ダイセル化学工業（株）製）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（商品名CYCLOMER M100、ダイセル化学工業（株）製）等のエポキシ基含有重合性不飽和単量体類；2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート（商品名カレンズMOI、昭和電工（株）製）、メタクロイルイ

ソシアネート（商品名MAI、日本ペイント（株）製）、 $m$ -イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート（商品名 $m$ -TMI、武田薬品工業（株）製）等のイソシアネート基含有重合性不飽和単量体類；2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシプロピルフェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルフェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル〕-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル〕-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル〕-5-メトキシ-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル〕-5-シアノ-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル〕-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（ $\beta$ -メタクリロイルオキシエトキシ）-3'-tert-ブチルフェニル〕-4-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-（2-ヒドロキシ-3-メタリロイルオキシ）プロボキシベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-（2-メタクリルオキシ）エトキシベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-ビニルオキシカルボニルメトキシベンゾフエノン等の紫外線吸収性重合性不飽和単量体類；4-（メタ）アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルアミノ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-シアノ-4-（メタ）アクリロイルアミノ

ー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の紫外線安定性重合性不飽和単量体類を挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0015】上記のその他単量体(d)の中でも、本発明の効果が十分に発揮されるためには、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、ビニル化合物類、珪素含有重合性単量体類、エポキシ基含有重合性単量体類、紫外線安定性重合性単量体類が好ましく選ばれる。特に好ましくは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、ビニル化合物類である。(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の製造方法は、特に限定されるものではなく、熱、紫外線、放射線、電子線、ラジカル重合開始剤等を利用した公知の種々の方法、例えば、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等を採用する事ができる。

【0016】上記重合方法のうち、溶液重合法を採用して重合体を得る場合に、用いる事ができる溶媒としては、特に限定されるものではないが、具体的には、トルエン、キシレン、工業用ガソリン、改質ガソリン等の芳香族系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒；イソプロピルアルコール、n-ブタノール等の脂肪族アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶媒等の有機溶媒や水が挙げられる。

【0017】上記有機溶媒や水は、重合性不飽和単量体(a)、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)、および、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)を必須に含むモノマー成分の重量%が、10～90重量%、好ましくは、20～80重量%の範囲となるように使用すれば良い。上記ラジカル重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤類；ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化合物系開始剤類が挙げられる。

【0018】上記ラジカル重合開始剤は、重合性不飽和単量体(a)、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)、および、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)を必須に含むモノマー成分の総重量に対して0.05～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の範囲内となるように使用すればよい。前記ラジカル重合開始剤の使用量の範囲が、収率の点、経済性

の点で好ましい。また、共重合させる際の反応温度は、室温～200℃の範囲が好ましく、40～150℃の範囲がより好ましい。さらに、必要に応じて分子量を調節する目的で、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、四塩化炭素等の連鎖移動剤や調節剤を用いても良い。

【0019】上記連鎖移動剤や調節剤は、重合性不飽和単量体(a)、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)、および、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)を必須に含むモノマー成分の総重量に対して0.01～10重量%、好ましくは0.02～5重量%の範囲内となるように使用すればよい。上記重合方法の内、乳化重合を採用して重合体を得る場合に、用いる事のできる乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤、分子中に1個以上の重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する重合性界面活性剤等を用いることができる。これらは、一種のみを用いても良く、また二種以上を併用しても良い。

【0020】上記アニオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート等のアルカリ金属アルキルサルフェート類；アンモニウムドデシルサルフェート等のアンモニウムアルキルサルフェート類；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート、ナトリウムスルホシノエート、スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩類；スルホン化パラフィンのアンモニウム塩等のアルキルスルホネート類；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミンオレエート、トリエタノールアミンアビエート等の脂肪酸塩類等が挙げられる。

【0021】上記カチオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等のアルキルアリアルスルホネート類；高級アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロールのモノラウレート等の脂肪酸モノグリセライド類；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体、エチレンオキシドと脂肪酸アミン、アミドまたは酸との縮合生成物等が挙げられる。

【0022】上記高分子界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、ポリビニルアルコ

ール、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)アクリル酸カリウム、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、これらの重合体の構成単位である重合性単量体の二種以上の共重合体または他の単量体との共重合体、クラウンエーテル類の相関移動触媒等が挙げられる。上記重合性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、プロベニル-2-エチルヘキシルベンゼンスルホコハク酸エステルナトリウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンの硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルプロベニルエーテル硫酸アンモニウム塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンエステルのリン酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルベンゼンエーテル(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(メタ)アクリル酸エステル等のノニオン性重合性界面活性剤等が挙げられる。

【0023】上記乳化剤の使用量は、特に限定されるものではなく、具体的には、重合性不飽和単量体(a)、水酸基を有する重合性不飽和単量体(b)、および、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体(c)を必須に含むモノマー成分の総重量に対して0.1~50重量%が好ましく、1~10重量部がより好ましい。また、乳化重合で用いられる重合開始剤としては、2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)・二塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等のアゾ系化合物類；過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、過酢酸、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の過酸化物類が挙げられる。また、この時還元剤として亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸等を用いてレドックス系開始剤としても良い。

【0024】本発明に係る新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、好ましくは、数平均分子量が1000~5000000である。より好ましくは1500~4000000であり、さらに好ましくは2000~3000000、さらにより好ましくは3000~2000000、特に好ましくは3000~1000000、より特に好ましくは3000~5000000である。数平均分子量が上記範囲を外れた場合には、本発明に係る新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が発現できる物性が低下するおそれがある。さらに詳しく説明すると、数平均分子量が上記範囲を下回る場合には、耐候性、耐水性、耐薬品性、耐衝撃性、加工性、可とう性、伸長性が特に低下するおそれがあり、数平均分子量が上記範囲を上回る場合には、共重合体の流動性が低下するために、作業性が低下するおそれがある。

【0025】なお、乳化重合では、多官能性重合性単量体を併用することでさらに高分子量の、例えば、高架橋

の粒子等を得ることも可能である。これは、本発明の重合体の好ましい実施形態の一つである。本発明に係る新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、好ましくは、ガラス転移温度が-10~80℃である。より好ましくは0~70℃であり、さらに好ましくは5~65℃、特に好ましくは10~60℃である。ガラス転移温度が上記範囲を外れた場合には、本発明に係る新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が発現できる物性が低下するおそれがある。さらに詳しく説明すると、ガラス転移温度が上記範囲を下回る場合には、強靱性、硬度が低下し、塗料に用いた場合には耐汚染性が大きく低下するおそれがあり、ガラス転移温度が上記範囲を上回る場合には、加工性、伸長性、耐衝撃性が低下する。

【0026】本発明に係る新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、特定のシクロヘキシルアルキル基をエステル基として導入した(メタ)アクリル酸エステルと、アルコール性水酸基を有する重合性不飽和単量体、さらに、酸性官能基を有する重合性不飽和単量体が併存して含まれるモノマー成分を共重合するという特徴により、耐候性、耐熱性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐温水性、耐衝撃性、加工性、可とう性、硬度、伸長性、透明性、等の物性が良好であり、自動車、建築建材、PCM等の塗料用樹脂、接着剤、成形材料、プラスチックレンズ、光レンズピックアップ、光ファイバー材、光学カバー、フィルム、ファイバー、繊維などの種々の用途に用いることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

(実施例1) 攪拌装置、温度計、冷却装置、滴下装置および窒素ガス導入管を取付けた四つ口フラスコにキシレン37部および酢酸ブチル30部を仕込み、窒素ガス気流下120℃に昇温した中に、シクロヘキシルメチルメタクリレート(以下、CHM-MAと略することがある)50部、メチルメタクリレート10部、ブチルアクリレート20部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート19部、メタクリル酸1部およびベンゾイルパーオキサイド2.0部からなる混合物を2時間かけて滴下し、さらに同温度で4時間保持し、重合体溶液を得た。得られた重合体の、<sup>1</sup>H-NMRチャートを図1に示す。なお、<sup>1</sup>H-NMRの測定は、核磁気共鳴分析装置(Varian社製のGEMINI-2000、200MHz)を用い、試料濃度5%のCDCl<sub>3</sub>溶液を測定試料として行った。

【0028】該重合体溶液を110℃のオープン中で1時間乾燥後の不揮発分は、60.3重量%であり、BM型粘度計((株)東京計器製；以下「BM粘度計」と呼ぶ)により測定した粘度は2090mPa・sであった。また、示差走査熱量計DSC-220C(セイコー

電子工業社製)を用いて昇温速度5℃/minで測定したガラス転移温度は33℃であった。さらに、HLC-8020型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(カラム;TSK gel G-5000HXLとTSK gel GMHXL-Lを直列に使用、東ソー株式会社製、以下「GPC」と呼ぶ)により測定した重合体の数平均分子量(ポリスチレン換算)は6000であった。

【0029】結果を表1に示した。

(実施例2～5)実施例1において使用した重合性単量

体成分と重合性開始剤を表1に示した通りにする以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して実施例2～5の重合体を得た。得られた重合体溶液の不揮発分、粘度、重合体の数平均分子量、およびガラス転移温度を実施例1と同様の操作により測定し、表1に示した。なお、実施例2～5で得られた重合体の構造は、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
CHM-MA	50		50		80
CHM-A		20			
CHE-MA				70	
MMA	10		29		
BMA		30			
St		18			
HEMA	19		9	10	
HEA		20			
BA	20			19	
2EHA		10			20
MAA	1	2	1		
AA				1	
HALS			1		
RUVA-93			10		
KBM					10
不揮発分(重量%)	60.3	60.0	59.0	59.8	59.9
粘度(mPa・s)	2090	2000	3500	2200	3700
ガラス転移温度(℃)	33	6	81	20	28
数平均分子量	6000	6000	8000	8000	7000

【0031】なお、表中の、略号は、以下の通りである。

CHM-MA:シクロヘキシルメチルメタクリレート

CHE-MA:シクロヘキシルエチルメタクリレート

CHM-A:シクロヘキシルメチルアクリレート

MMA:メチルメタクリレート

BMA:n-ブチルメタクリレート

St:スチレン

HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HEA:2-ヒドロキシエチルアクリレート

BA:n-ブチルアクリレート

2EHA:2-エチルヘキシルアクリレート

MAA:メタクリル酸

AA:アクリル酸

HALS:1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジ

ニルメタクリレート

RUVA-93:2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイルエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール  
KBM:γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

(実施例6) 攪拌装置、温度計、冷却装置、滴下装置および窒素ガス導入管を取付けたセバラブルフラスコに、脱イオン水120部を仕込み、窒素ガス気流下75℃に昇温した。ノニポール200「三洋化成(株)製:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル」1部、ハイテノールN-08「第一工業製薬(株)製:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム」2部、CHM-MA40部、メチルメタクリレート30部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、2-エチルヘキシルアクリレート16部、アクリル酸4

部および脱イオン水35部を加えてなるプレエマルジョン混合物の10重量%分を滴下した。続いて過硫酸カリウム1.0部を滴下し内温を15分かけて90℃に昇温した。さらにプレエマルジョン混合物の残り90重量%を3時間かけて滴下し、さらに同温度で1時間保持した。冷却後25%アンモニア水2.8部を添加して中和を行い、乳化分散液を得た。該乳化分散液を実施例1と同様の操作により測定した不揮発分は39.8重量%であり、BM粘度計(60min<sup>-1</sup>)により測定した粘度は30mPa・sであり、F-23型pHメーター((株)堀場製作所製)により測定したpHは8.0であり、370型光散乱式粒子径測定装置(NICOMP社製)により測定した平均粒子径は150nmであっ

た。また、ガラス転移温度は41℃であった。さらに、GPCにより測定した重合体の数平均分子量は500,000であった。

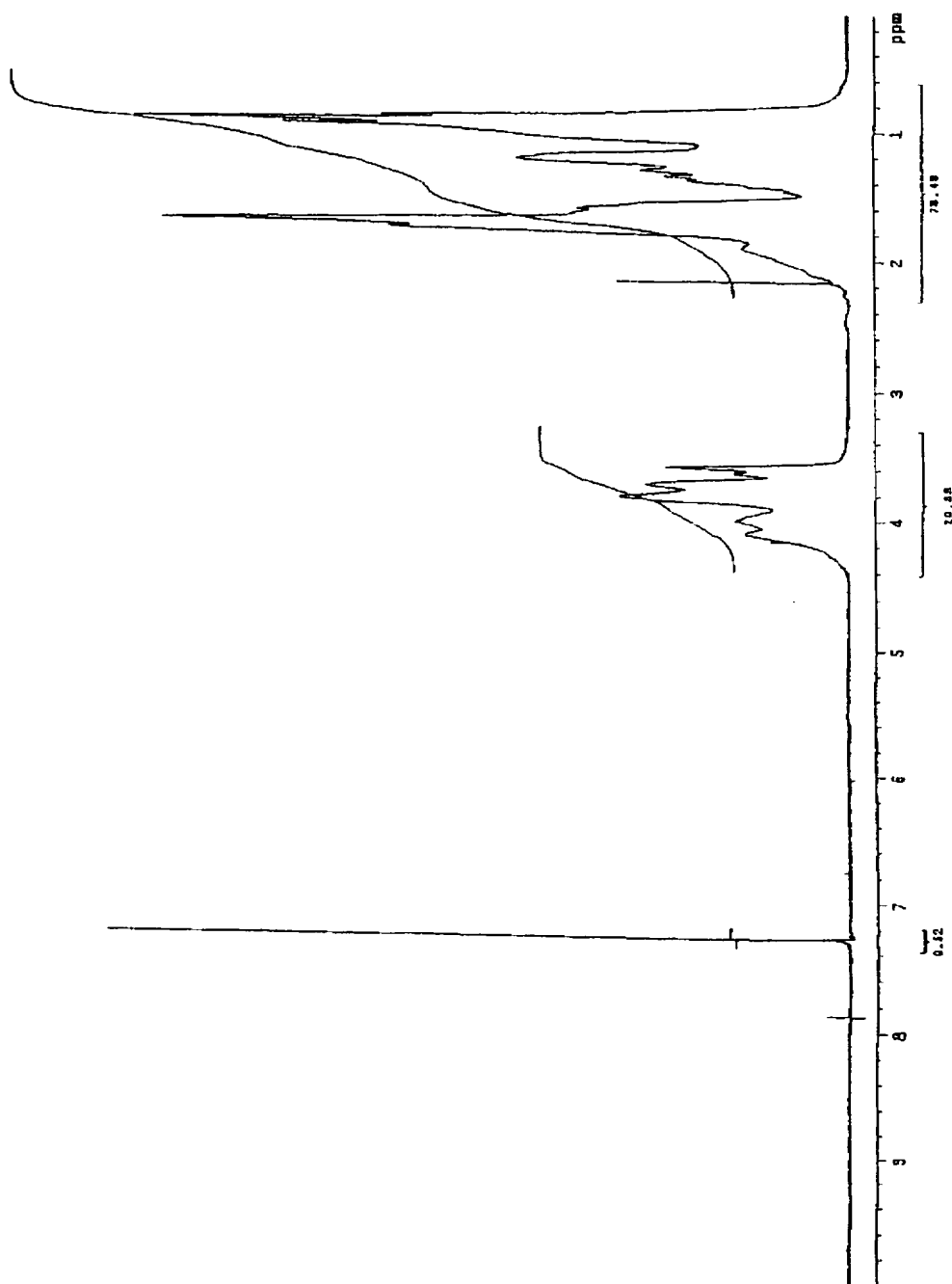
#### 【0032】

【発明の効果】本発明によれば、耐候性、耐熱性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐温水性、耐衝撃性、硬度、伸長性、透明性、等の物性が良好で、特に、加工性、可とう性に優れた、新規な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 F 222/02  
222/06  
228/02  
230/00

識別記号

F I  
C 0 8 F 222/02  
222/06  
228/02  
230/00

キーワード(参考)

(72)発明者 高橋 邦夫  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内  
(72)発明者 長野 英明  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

Fターム(参考) 4J100 AB07R AJ01R AJ02R AJ08R  
AJ09R AK01R AK08R AK32R  
AL08P AL08Q AL08R AL09Q  
AP01R BA03Q BA15Q BA15R  
BA16R BA56R BA65R BB01R  
BC04P BC04Q BC43R CA05  
DA01 DA25 JA01 JA03 JA11  
JA33 JA35 JA58